

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11) **EP 1 069 142 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
17.01.2001 Patentblatt 2001/03

(51) Int. Cl.⁷: **C08F 290/06**, A61K 47/32,
A61K 7/48, A01N 25/10

(21) Anmeldenummer: **00114625.7**

(22) Anmeldetag: **07.07.2000**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(71) Anmelder: **Clariant GmbH**
65929 Frankfurt am Main (DE)

(72) Erfinder:
• **Morschhäuser, Roman, Dr.**
55122 Mainz (DE)
• **Löffler, Matthias, Dr.**
65527 Niedernhausen (DE)

(30) Priorität: **15.07.1999 DE 19933066**
21.06.2000 DE 10029462

(54) **Wasserlösliche Polymere und ihre Verwendung in kosmetischen und pharmazeutischen Mitteln**

(57) Gegenstand der Erfindung sind wasserlösliche Polymere, herstellbar durch radikalische Copolymerisation von

A) einem oder mehreren Makromonomeren, enthaltend eine zur Polymerisation befähigte Endgruppe, einen hydrophilen Teil, der auf Polyalkylenoxiden basiert, und einen hydrophoben Teil, der Wasserstoff oder einen gesättigten oder ungesättigten, linearen oder verzweigten, aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen (C₁-C₃₀)-Kohlenwasserstoffrest umfasst, und

B) einem oder mehreren olefinisch ungesättigten Comonomeren, die Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel, Phosphor, Chlor und/oder Fluor enthalten.

Die Polymere eignen sich als Verdicker, Dispergiermittel, Emulgatoren, Suspendiermittel, Stabilisatoren und/oder Konsistenzgeber für wässrige Zubereitungen, Emulsionen und Suspensionen, insbesondere für kosmetische und pharmazeutische Mittel.

EP 1 069 142 A1

BEST AVAILABLE COPY

EP 1 069 142 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft wasserlösliche Polymere, hergestellt durch Copolymerisation von Makromonomeren, und ihre Verwendung in kosmetischen und pharmazeutischen Mitteln.

[0002] In den letzten Jahren erlangten wasserlösliche Polymere eine immer größer werdende Bedeutung in Industrie und Wissenschaft. Polyelektrolyte nehmen dabei mengenmäßig einen sehr großen Teil der jährlichen Gesamtproduktion an wasserlöslichen Polymeren ein. Sie finden Verwendung als Flokkulanten in der Papierverarbeitung, der Waschmittelindustrie, der Textilverarbeitung, als Schutzkolloide oder in ihren vernetzten Varianten als Verdicker, um nur einige Anwendungsbereiche zu nennen.

[0003] Verdicker, insbesondere die auf der Basis der Polyacrylsäure hergestellten "Superabsorber" sind seit ihrer Entwicklung in den 70iger Jahren aus dem Hygienebereich nicht mehr wegzudenken. Neuere Verdicker, wie etwa die vernetzte Polyacrylamidopropylenmethylsulfonsäure (bzw. deren Salze), zeichnen sich durch ihre deutlich verbesserte pH-Stabilität und eine bessere Verarbeitbarkeit aus.

[0004] Zum Zwecke der Vereinfachung von kosmetischen Zubereitungen wird in den letzten Jahren verstärkt nach Rohstoffen gesucht, die mehrere Eigenschaften in einem Formulierungsbestandteil vereinen. Reine "Verdicker" werden durch neue Substanzen abgelöst, die in ihrem Eigenschaftsprofil beispielsweise noch Emulgatoreigenschaften aufweisen und damit einen Zusatz von separaten Emulgatoren in Formulierungen unnötig machen. Die Synthese der im folgenden beschriebenen Polymere bietet dazu das ideale Instrument. Die interessante Kombination eines Polyelektrolyten (z.B. Poly-AMPS) mit unpolaren Molekülteilen bietet die Möglichkeit einer Variation der hydrophil-hydrophoben Balance eines Polymeren, wie sie bisher in der synthetischen Polymerchemie nur in wenigen Fällen beobachtet wird.

[0005] Das Temperaturverhalten der Polymere ist eine wichtige Eigenschaft. Im allgemeinen zeigen Polymere bei niedrigen Temperaturen eine hohe Viskosität, und bei hohen Temperaturen eine niedrige Viskosität. Erwünscht sind oftmals aber solche Polymere, die oberhalb bestimmter Temperaturen verdickend wirken, aber bei niedrigen Temperaturen in Lösung pumpbar und verarbeitbar bleiben.

[0006] EP-A-0 583 814 und EP-A-0 629 649 offenbaren Polymere auf Basis von Acrylsäure als Hauptkette und Polyethylen- und/oder Polypropylenglykolen als Seitenketten. Diese Polymere zeigen eine Verdickung bei steigenden Temperaturen.

[0007] Alle Versuche zur Produktion solcher Polymere im industriellen Maßstab verliefen bisher erfolglos. Zudem war die Verwendung von acrylsäurehaltigen Hauptkettenpolymeren notwendig für die Realisierung des Konzeptes von thermoverdickenden Polymerlösungen in Wasser. Eines der gravierendsten Probleme bei dieser Polymerklasse sind Ausfällungserscheinungen aufgrund von Instabilitäten gegenüber zweiwertigen Ionen.

[0008] In der vorliegenden Erfindung werden nun eine neue Polymerklasse und ein Verfahren zu deren Herstellung beschrieben. Ohne großen präparativen Aufwand ist es mit diesem Verfahren auf Basis einer radikalischen Copolymerisation, insbesondere der Fällungspolymerisation, möglich, eine Vielzahl von neuen Polymeren mit unterschiedlichem thermischen Lösungsverhalten im industriellen Maßstab herzustellen.

[0009] Überraschenderweise wurde gefunden, dass Polymere, die den genannten Anforderungen genügen, auch mittels einer Makromonomersynthese darstellbar sind. Dies hat zur Folge, dass die nach dem Stand der Technik erforderliche Festlegung auf Acrylsäure als eines der Hauptkettenmonomere entfällt.

[0010] Gegenstand der Erfindung sind wasserlösliche Polymere, herstellbar durch radikalische Copolymerisation von

A) einem oder mehreren Makromonomeren, enthaltend eine zur Polymerisation befähigte Endgruppe, einen hydrophilen Teil, der auf Polyalkylenoxiden basiert, und einen hydrophoben Teil, der Wasserstoff oder einen gesättigten oder ungesättigten, linearen oder verzweigten, aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen (C₁-C₃₀)-Kohlenwasserstoffrest umfasst, und

B) einem oder mehreren olefinisch ungesättigten Comonomeren, die Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel, Phosphor, Chlor und/oder Fluor enthalten.

[0011] Bevorzugt handelt es sich bei den Makromonomeren A) um solche der Formel (1)



worin R¹ einen Vinyl-, Allyl-, Acryl- oder Methacrylrest; R² (C₂-C₄)-Alkyl; x eine ganze Zahl zwischen 1 und 500; Y = O, S, PH oder NH; und R³ Wasserstoff oder einen gesättigten oder ungesättigten linearen oder verzweigten aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen (C₁-C₃₀)-Kohlenwasserstoffrest bedeuten.

[0012] R¹ steht besonders bevorzugt für einen Acryl- oder Methacrylrest. R² steht besonders bevorzugt für einen

EP 1 069 142 A1

Ethylen- oder Propylenrest. x steht besonders bevorzugt für eine Zahl zwischen 3 und 50, insbesondere bevorzugt für eine Zahl zwischen 7 und 30. Bei R^3 handelt es sich bevorzugt um aliphatische oder cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe, die gesättigt oder ungesättigt sein können. R^3 steht besonders bevorzugt für einen (C_6 - C_{22})-Kohlenwasserstoffrest, insbesondere bevorzugt für einen (C_{12} - C_{18})-Kohlenwasserstoffrest.

5 [0013] Die Herstellung der Makromonomeren erfolgt im allgemeinen durch die Reaktion reaktiver Derivate der (Meth)Acrylsäure mit Hydroxylgruppen enthaltenden Verbindungen, insbesondere alkoxylierten Alkylresten. Auch die ringöffnende Addition an (Meth)Acrylsäureglycidylester ist möglich.

[0014] Als olefinisch ungesättigte Comonomere B) eignen sich bevorzugt olefinisch ungesättigte Säuren und deren Salze mit ein- und zweiwertigen Gegenionen, besonders bevorzugt Styrolsulfonsäure, Acrylamidopropylmethylsulfonsäure (AMPS), Vinylsulfonsäure, Vinylphosphonsäure, Allylsulfonsäure, Methallylsulfonsäure, Acrylsäure, (Meth)acrylsäure, Maleinsäure bzw. Maleinsäureanhydrid und deren Salze; Ester der Acryl- und der (Meth)acrylsäure mit aliphatischen, aromatischen oder cyclo-aliphatischen Alkoholen mit einer Kohlenstoffzahl von 1 bis 22; Ester der Acryl- und der (Meth)acrylsäure mit Alkylethoxylaten, offenkettige und cyclische N-Vinylamide (N-Vinylactame) mit einer Ringgröße von 4 bis 9 Atomen, besonders bevorzugt N-Vinylformamid (NVF), N-Vinylmethylformamid, N-Vinylmethylacetamid (VIMA), N-Vinylacetamid, N-Vinylpyrrolidon (NVP) und N-Vinylcaprolactam; Amide der Acryl- und der Methacrylsäure, besonders bevorzugt Acrylamid, N,N-Dimethylacrylamid, N,N-Diethylacrylamid, alkoxylierte Acryl- und Methacrylamide, wie z.B. MAPTAC und APTAC; 2-Vinylpyridin; 4-Vinylpyridin; Vinylacetat; Methacrylsäureglycidylester; Acrylnitril; Vinylchlorid; Vinylidenchlorid; Tetrafluorethylen und/oder DADMAC.

[0015] Als Gegenionen für die Salze der olefinisch ungesättigten Säuren eignen sich bevorzugt Lithium, Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium, Ammonium, Monoalkylammonium, Dialkylammonium, Trialkylammonium oder Tetraalkylammonium, wobei die Alkylsubstituenten der Ammoniumionen unabhängig voneinander (C_1 - C_{22})-Alkylreste darstellen, die mit 0 bis 3 Hydroxyalkylgruppen besetzt sein können, deren Alkylkettenlänge in einem Bereich von C_2 bis C_{10} variieren kann. Ebenfalls geeignet sind ein bis dreifach ethoxylierte Ammoniumverbindungen mit unterschiedlichem Ethoxyierungsgrad. Als Gegenionen besonders bevorzugt sind Natrium und Ammonium. Der Neutralisationsgrad der olefinisch ungesättigten Säuren beträgt bevorzugt zwischen 70 und 100 Mol %.

25 [0016] Besonders bevorzugt sind wasserlösliche Polymere, herstellbar durch radikalische Copolymerisation von

- A) einem oder mehreren Makromonomeren, ausgewählt aus der Gruppe der Ester der (Meth)acrylsäure mit Alkylethoxylaten, die 5 bis 80 EO-Einheiten und (C_{10} - C_{22})-Alkylreste umfassen, und
- 30 B) einem oder mehreren olefinisch ungesättigten Comonomeren, ausgewählt aus der Gruppe Acrylamidopropylmethylsulfonsäure (AMPS), Natrium- und Ammoniumsalze der Acrylamidopropylmethylsulfonsäure (AMPS), Acrylamid, N-Vinylformamid, N-Vinylmethylacetamid und/oder Natriummethallylsulfonat.

[0017] Als Makromonomere A) eignen sich hierbei insbesondere Ester der (Meth)acrylsäure mit

- (C_{10} - C_{18})-Fettalkoholpolyglykolether mit 8 EO-Einheiten (Genapol® C-080)
- C_{11} -Oxoalkoholpolyglykolether mit 8 EO-Einheiten (Genapol® UD-080)
- (C_{12} - C_{14})-Fettalkoholpolyglykolether mit 7 EO-Einheiten (Genapol® LA-070)
- (C_{12} - C_{14})-Fettalkoholpolyglykolether mit 11 EO-Einheiten (Genapol® LA-110)
- 40 (C_{16} - C_{18})-Fettalkoholpolyglykolether mit 8 EO-Einheiten (Genapol® T-080)
- (C_{16} - C_{18})-Fettalkoholpolyglykolether mit 15 EO-Einheiten (Genapol® T-150)
- (C_{16} - C_{18})-Fettalkoholpolyglykolether mit 11 EO-Einheiten (Genapol® T-110)
- (C_{16} - C_{18})-Fettalkoholpolyglykolether mit 20 EO-Einheiten (Genapol® T-200)
- (C_{16} - C_{18})-Fettalkoholpolyglykolether mit 25 EO-Einheiten (Genapol® T-250)
- 45 (C_{18} - C_{22})-Fettalkoholpolyglykolether mit 25 EO-Einheiten
- und/oder iso-(C_{16} - C_{18})-Fettalkoholpolyglykolether mit 25 EO-Einheiten
- und als olefinisch ungesättigte Comonomere B) eignen sich insbesondere die Natrium- und Ammoniumsalze der Acrylamidopropylmethylsulfonsäure (AMPS). Bei den Genapol®-Typen handelt es sich um Produkte der Firma Clariant.

50 [0018] Die molaren Anteile der Makromonomeren A) und der Comonomeren B) im Polymer kann zwischen 0,1 und 99,9 mol-% variieren.

In einer bevorzugten Ausführungsform (hoch hydrophob modifizierte Polymere) beträgt der Anteil an Makromonomeren A) 50,1 bis 99,9 mol-%, bevorzugt 70 bis 95 mol-%, besonders bevorzugt 80 bis 90 mol-%.

55 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform (niedrig hydrophob modifizierte Polymere) beträgt der Anteil an Makromonomeren A) 0,1 bis 50 mol-%, bevorzugt 5 bis 25 mol-%, besonders bevorzugt 10 bis 20 mol-%.

[0019] Die Monomerenverteilung der Makromonomeren A) und Comonomeren B) in den Polymeren kann beispielsweise alternierend, blockartig (auch Multiblock) oder auch statistisch (auch Gradient) sein.

EP 1 069 142 A1

Die Polymere weisen im allgemeinen ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 1000 bis 20.000.000 g/mol, bevorzugt 20.000 bis 5.000.000, insbesondere bevorzugt 100.000 bis 1.500.000 g/mol, auf.

[0020] In einer bevorzugten Ausführungsform sind die erfindungsgemäßen Polymere vernetzt, d.h. sie enthalten mindestens einen Vernetzer mit mindestens zwei Doppelbindungen, der in das Polymer einpolymerisiert ist. Geeignete Vernetzer sind insbesondere Methylenbisacryl- und -methacrylamid, Ester ungesättigter Mono- oder Polycarbonsäuren mit Polyolen, z.B. Diacrylate oder Triacrylate, wie z.B. Butandiol und Ethylenglykoldiacrylat bzw. -methacrylat und Trimethylolpropantriacyrylat, Allylverbindungen, wie z.B. Allyl(meth)acrylat, Triallylcyanurat, Maleinsäurediallylester, Polyallylester, Tetraallyloxyethan, Triallylamin, Tetraallylethylendiamin, Allylester der Phosphorsäure und/oder Vinylphosphonsäurederivate.

[0021] Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung stellen solche Polymere dar, die aus einem wasserlöslichen Polymerskelett und Makromonomeren A) mit wärmeempfindlichen Seitenketten, die in Wasser ein LCST-Verhalten aufweisen, bestehen, und deren wässrige Lösung eine Viskosität hat, die oberhalb einer bestimmten Schwellentemperatur mit steigender Temperatur zunimmt oder ungefähr konstant bleibt.

[0022] Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Erfindung stellen solche Polymere dar, deren wässrige Lösung eine Viskosität hat, die unterhalb einer ersten Schwellentemperatur niedrig ist, oberhalb dieser ersten Schwellentemperatur mit steigender Temperatur zu einem Maximum ansteigt und oberhalb einer zweiten Schwellentemperatur mit steigender Temperatur wieder abfällt. Dabei ist bevorzugt, dass die Viskosität der Polymerlösungen unterhalb der ersten Schwellentemperatur bei 5 bis 50 %, insbesondere 10 bis 30 %, der Maximalviskosität bei der zweiten Schwellentemperatur liegt.

[0023] Ebenfalls eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung stellen solche Polymere dar, deren wässrige Lösungen bereits bei Raumtemperatur eine hohe Viskosität und kein thermoassoziierendes Verhalten aufweisen.

Bevorzugt betragen die Viskositäten der 1 % igen wässrigen Lösungen 20 000 mPas bis 100 000 mPas, insbesondere 60000 mPas bis 70 000 mPas.

Solche Polymere zeigen bereits bei Raumtemperatur eine hohe Verdickerleistung, gute Emulgiereigenschaften und gute Dispersionseigenschaften in wässriger, wässrig-alkoholischer und wässrig-tensidischer Lösung oder in Emulsionen. Des weiteren zeigen Zubereitungen, enthaltend solche Polymere, eine gute Transparenz und eine hohe Elektrolytstabilität.

[0024] Die erfindungsgemäßen Polymere werden durch radikalische Copolymerisation, wie z.B. Fällungspolymerisation, Emulsionspolymerisation, Lösungspolymerisation oder Suspensionspolymerisation hergestellt. Bevorzugt eignet sich die Fällungspolymerisation, besonders bevorzugt die Fällungspolymerisation in tert.-Butanol.

[0025] Mit Hilfe der Fällungspolymerisation in tert.-Butanol lässt sich eine für die Verwendung der Polymere besonders günstige Partikelgrößenverteilung der Polymere erreichen. Die Größenverteilung der Polymerpartikel kann z.B. durch Laserebeugung oder Siebanalyse bestimmt werden. Repräsentativ für eine günstige Größenverteilung ist die folgende Komgrößenverteilung, wie sie durch Siebanalyse für ein AMPS-Copolymer bestimmt wurde: 60,2 % kleiner 423 Mikrometer, 52,0 % kleiner 212 Mikrometer, 26,6 % kleiner 106 Mikrometer, 2,6 % kleiner 45 Mikrometer und 26,6 % größer 850 Mikrometer.

[0026] Die Polymerisationsreaktion kann im Temperaturbereich zwischen 0 und 150°C, vorzugsweise zwischen 10 und 100°C, sowohl bei Normaldruck als auch unter erhöhtem oder erniedrigtem Druck durchgeführt werden. Wie üblich kann die Polymerisation auch in einer Schutzgasatmosphäre, vorzugsweise unter Stickstoff, ausgeführt werden.

[0027] Zur Auslösung der Polymerisation können energiereiche elektromagnetische Strahlen oder die üblichen chemischen Polymerisationsinitiatoren herangezogen werden, z.B. organische Peroxide, wie Benzoylperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Methylethylketonperoxid, Cumolhydroperoxid, Azoverbindungen, wie z.B. Azobisisobutyronitril, Azobisdimethylvaleronitril, sowie anorganische Peroxiverbindungen, wie z.B. $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ oder H_2O_2 , gegebenenfalls in Kombination mit Reduktionsmitteln, wie z.B. Natriumhydrogensulfit und Eisen(II)-sulfat, oder Redoxsystemen, welche als reduzierende Komponente eine aliphatische oder aromatische Sulfonsäure, wie z.B. Benzolsulfonsäure, Toluolsulfonsäure oder Derivate dieser Säuren, wie z.B. Mannichaddukte aus Sulfinssäure, Aldehyden und Aminoverbindungen, enthalten.

[0028] Die erfindungsgemäßen Polymere eignen sich als Verdicker und Dispergiemittel für wässrige Zubereitungen, wässrig-alkoholische und wässrige-tensidische Zubereitungen und als Emulgatoren, Suspendiermittel mit verdickender Wirkung und Konsistenzgeber für Emulsionen und Suspensionen. Dabei können auch Mischungen der Polymere verwendet werden. Insbesondere eignen sich die Polymere zur Verwendung in kosmetischen und pharmazeutischen Mitteln.

Wichtig ist dabei, dass die Polymere ohne Mitverwendung eines zusätzlichen Co-Emulgators und/oder ohne Mitverwendung eines zusätzlichen Konsistenzgebers eingesetzt werden können. Die Mitverwendung von Co-Emulgatoren und Konsistenzgebern ist daher nicht zwingend, aber möglich.

[0029] Gegenstand der Erfindung sind somit auch wässrige Zubereitungen, wässrigalkoholische Zubereitungen, wässrig-tensidische Zubereitungen, Emulsionen und Suspensionen, enthaltend die erfindungsgemäßen Polymere.

Bei den Zubereitungen, Emulsionen und Suspensionen handelt es sich bevorzugt um kosmetische und pharmazeuti-

EP 1 069 142 A1

sche Mittel, wie z.B. Shampoos, Duschbäder, Duschgels, Schaumbäder, Gels, Lotions, Cremes und Salben.

[0030] Die erfindungsgemäßen Zubereitungen, Emulsionen und Suspensionen enthalten, bezogen auf die fertige Formulierung, bevorzugt 0,05 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 0,5 bis 3 Gew.-%, an erfindungsgemäßen Polymeren.

5 **[0031]** Die erfindungsgemäßen Polymere können als Verdicker für Mittel auf wässriger oder wässrig-alkoholischer Basis, beispielsweise Haargele, eingesetzt werden. Des weiteren eignen sich die erfindungsgemäßen Polymere als Verdicker, Dispergiemittel und Konsistenzgeber für wässrig-tensidische Zubereitungen, beispielsweise Shampoos, Duschbäder, Duschgels, Schaumbäder und dergleichen. Die verdickende Wirkung der erfindungsgemäßen Polymere in wässrig-tensidischen Mitteln wird durch eine Assoziation der Polymerseitenketten und der Tenside verstärkt und
10 kann durch die Wahl der Seitenketten der Polymere und durch die Wahl der Tenside gesteuert werden. Die suspendierende bzw. dispergierende und stabilisierende Wirkung der erfindungsgemäßen Polymere in wässrig-tensidischen Mitteln wird durch die Assoziation der Polymerseitenketten und der in wässrigtensidischen Mitteln unlöslichen flüssigen Komponenten, beispielsweise Silikonöle, bzw. der unlöslichen Komponenten, beispielsweise Zink-Pyrethione, bedingt.

[0032] Die erfindungsgemäßen Mittel können als weitere Hilfs- und Zusatzstoffe alle üblichen anionischen, kationischen, zwitterionischen, nicht-ionischen und amphotären Tenside, sowie weitere in der Kosmetik gebräuchliche
15 Zusätze, wie z.B. Überfettungsmittel, Stabilisatoren, biogene Wirkstoffe, Glycerin, Konservierungsmittel, Perlglanzmittel, Farb- und Duftstoffe, Lösungsmittel, Trübungsmittel, weitere Verdickungsmittel und Dispergiemittel, ferner Eiweißderivate wie Gelatine, Collagenhydrolysate, Polypeptide auf natürlicher und synthetischer Basis, Eigelb, Lecithin, Lanolin und Lanolinderivate, Fettalkohole, Silicone, deodorierende Mittel, Stoffe mit keratolytischer und keratoplastischer Wirkung, Enzyme und Trägersubstanzen enthalten. Des weiteren können den erfindungsgemäßen Mitteln anti-
20 mikrobiell wirkende Agentien zugesetzt werden

[0033] Die Gesamtmenge der in den erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzten Tenside kann, bezogen auf das fertige Mittel, zwischen 5 und 70 Gew.-%, bevorzugt zwischen 10 und 40 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 12 und 35 Gew.-%, betragen.

25 Als anionische waschaktive Substanzen seien genannt: (C₁₀-C₂₀)-Alkyl- und Alkylencarboxylate, Alkylethercarboxylate, Fettalkoholsulfate, Fettalkoholethersulfate, Alkylamidsulfate und -sulfonate, Fettsäurealkylamidpolyglykoethersulfate, Alkansulfonate und Hydroxyalkansulfonate, Olefinsulfonate, Acylester von Isethionaten, α -Sulfofettsäureester, Alkylbenzolsulfonate, Alkylphenolglykoethersulfonate, Sulfosuccinate, Sulfobernsteinsäurehalbester und -diester, Fettalkoholetherphosphate, Eiweiß-Fettsäure-Kondensationsprodukte, Alkylmonoglyceridsulfate und -sulfonate,
30 Alkylglyceridethersulfonate, Fettsäuremethyлтаuride, Fettsäuresarkosinate, Sulfocinoleate, Acylglutamate. Diese Verbindungen und deren Mischungen werden in Form ihrer wasserlöslichen oder in Wasser dispergierbaren Salze benutzt, beispielsweise der Natrium-, Kalium-, Magnesium-, Ammonium-, Mono-, Di- und Triethanolammonium- sowie analogen Alkylammonium-Salze.

[0034] Der Gewichtsanteil der anionischen Tenside in den erfindungsgemäßen Mitteln liegt bevorzugt im Bereich
35 von 7 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 25 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 12 bis 22 Gew.-%.

[0035] Geeignete kationische Tenside sind beispielsweise quartäre Ammonium-Salze wie Di-(C₁₀-C₂₄)-Alkyl-dimethylammoniumchlorid oder -bromid, vorzugsweise Di-(C₁₂-C₁₈)-Alkyl-dimethylammoniumchlorid oder -bromid; (C₁₀-C₂₄)-Alkyl-dimethyl-ethylammoniumchlorid oder -bromid; (C₁₀-C₂₄)-Alkyl-trimethylammoniumchlorid oder -bromid, vorzugsweise Cetyltrimethylammoniumchlorid oder -bromid und (C₂₀-C₂₂)-Alkyl-trimethylammoniumchlorid oder -bromid;
40 (C₁₀-C₂₄)-Alkyl-dimethylbenzyl-ammoniumchlorid oder -bromid, vorzugsweise (C₁₂-C₁₈)-Alkyl-dimethylbenzyl-ammoniumchlorid; N-(C₁₀-C₁₈)-Alkyl-pyridiniumchlorid oder -bromid, vorzugsweise N-(C₁₂-C₁₆)-Alkyl-pyridiniumchlorid oder -bromid; N-(C₁₀-C₁₈)-Alkyl-isochinolinium-chlorid, -bromid oder -monoalkylsulfat; N-(C₁₂-C₁₈)-Alkyl-polyolaminoformylmethyl-pyridiniumchlorid; N-(C₁₂-C₁₈)-Alkyl-N-methyl-morpholinium-chlorid, -bromid oder -monoalkylsulfat; N-(C₁₂-C₁₈)-Alkyl-N-ethyl-morpholinium-chlorid, -bromid oder -monoalkylsulfat; (C₁₆-C₁₈)-Alkyl-pentaoxethyl-ammonium-chlorid;
45 Diisobutylphenoxyethoxyethyl-dimethylbenzylammonium-chlorid; Salze des N,N-Diethylaminoethylstearylams und -oleylams mit Salzsäure, Essigsäure, Milchsäure, Zitronensäure, Phosphorsäure; N-Acyl-aminoethyl-N,N-diethyl-N-methylammoniumchlorid, -bromid oder -monoalkylsulfat und N-Acylaminoethyl-N,N-diethyl-N-benzyl-ammonium-chlorid, -bromid oder -monoalkylsulfat, wobei Acyl vorzugsweise für Stearyl oder Oleyl steht.

[0036] Der Gewichtsanteil der kationischen Tenside in den erfindungsgemäßen Mitteln liegt bevorzugt im Bereich
50 von 1 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis 7 Gew.-%, insbesondere besonders bevorzugt 3 bis 5 Gew.-%.

[0037] Als nichtionische Tenside, die als waschaktive Substanzen eingesetzt werden können, kommen beispielsweise in Betracht: Fettalkoholethoxylate (Alkylpolyethylenglykole); Alkylphenolpolyethylenglykole; Alkylmercaptanpolyethylenglykole; Fettaminethoxylate (Alkylaminopolyethylenglykole); Fettsäureethoxylate (Acylpolyethylenglykole); Polypropylenglykoethoxylate (Pluronic®); Fettsäurealkylolamide (Fettsäureamidpolyethylenglykole); N-Alkyl-, N-Alkoxypolyhydroxyfettsäureamide, Saccharoseester; Sorbitester und Polyglykoether.

55 **[0038]** Der Gewichtsanteil der nichtionischen Tenside in den erfindungsgemäßen Mitteln liegt bevorzugt im Bereich von 1 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis 10 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 3 bis 7 Gew.-%.

[0039] Bevorzugte Amphotenside sind: N-(C₁₂-C₁₈)-Alkyl- β -aminopropionate und N-(C₁₂-C₁₈)-Alkyl- β -iminodiprop-

EP 1 069 142 A1

pionate als Alkali- und Mono-, Di- und Trialkylammonium-Salze; N-Acylaminoalkyl-N,N-dimethyl-acetobetain, vorzugsweise N-(C₈-C₁₈)-Acyl-aminopropyl-N,N-dimethylacetobetain; (C₁₂-C₁₈)-Alkyl-dimethyl-sulfopropyl-betain; Amphotenside auf Basis Imidazolin (Handelsname: Miranol[®], Steinapon[®]), vorzugsweise das Natrium-Salz des 1-(β-Carboxy-methoxyethyl)-1-(carboxymethyl)-2-lauryl-imidazoliniums; Aminoxyde, z.B. (C₁₂-C₁₈)-Alkyl-dimethylaminoxid, Fettsäureamidoalkyl-dimethylaminoxid.

[0040] Der Gewichtsanteil der amphotären Tenside in den erfindungsgemäßen Mitteln liegt bevorzugt im Bereich von 0,5 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 10 Gew.-%.

[0041] Des weiteren können in den erfindungsgemäßen Mitteln schaumverstärkende Co-Tenside aus der Gruppe Alkylbetaine, Alkylamidobetaine, Aminopropionate, Aminoglycinate, Imidazoliniumbetaine und Sulfobetaine, Aminoxyde und Fettsäurealkanolamide oder Polyhydroxyamide eingesetzt werden.

[0042] Bevorzugte Tenside in den erfindungsgemäßen Mitteln sind Laurylsulfat, Laurethsulfat, Cocoamidopropylbetain, Natriumcocoylglutamat, Di-natriumlaurethsulfosuccinat und Cocosfettsäurediethanolamid.

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen können außerdem weitere in der Kosmetik gebräuchliche Zusätze wie Überfettungsmittel, Stabilisatoren, biogene Wirkstoffe, Glycerin, Konservierungsmittel, Perlglanzmittel, Farb- und Duftstoffe, Lösungsmittel, Trübungsmittel, Verdickungsmittel und Dispergiermittel ferner Eiweißderivate wie Gelatine, Collagenhydrolysate, Polypeptide auf natürlicher und synthetischer Basis, Eigelb, Lecithin, Lanolin und Lanolinderivate, Fettalkohole, Silicone, deodorierende Mittel, Stoffe mit keratolytischer und keratoplastischer Wirkung, Enzyme und Trägersubstanzen enthalten. Des weiteren können den erfindungsgemäßen Mitteln antimikrobiell wirkende Agentien zugesetzt werden.

Als Überfettungsmittel können Substanzen wie beispielsweise polyethoxylierte Lanolinderivate, Lecithinderivate, Polyolfettsäureester, Monoglyceride und Fettsäurealkanolamide verwendet werden, wobei die letzteren gleichzeitig als Schaumstabilisatoren dienen. Typische Beispiele für Fette sind Glyceride, als Wachse kommen u.a. Bienenwachs, Paraffinwachs oder Mikrowachse, gegebenenfalls in Kombination mit hydrophilen Wachsen, z.B. Cetylstearylalkohol in Frage.

[0043] Als Stabilisatoren können Metallsalze von Fettsäuren, wie z.B. Magnesium-, Aluminium- und/oder Zinkstearat eingesetzt werden.

Unter biogenen Wirkstoffen sind beispielsweise Pflanzenextrakte und Vitaminkomplexe zu verstehen.

Als Konservierungsmittel eignen sich beispielsweise Phenoxyethanol, Formaldehydlösung, Parabene, Pentandiol oder Sorbinsäure.

Als Perlglanzmittel kommen beispielsweise Glycoldistearinsäureester, wie Ethylenglycoldistearat, aber auch Fettsäuremonoglycolester in Betracht.

Als Farbstoffe können die für kosmetische Zwecke geeigneten und zugelassenen Substanzen verwendet werden.

[0044] Als weitere Verdickungsmittel eignen sich Natrium-, Kalium-, Ammoniumchlorid, Natriumsulfat, Fettsäurealkylolamide, Cellulosederivate, beispielsweise Hydroxyethylcellulose, Guar Gum, Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Hydroxypropyl guar gum, Stärke und Stärkederivate sowie natürliche Gummen, Carboxyvinylpolymere, beispielsweise Carbopol 934, -940, -941, -956, -980, -981, -1342, -1382, Ethylenglycolester von Fettsäuren mit 14 bis 22, besonders bevorzugt 16 bis 22 Kohlenstoffatomen, insbesondere Mono- und Di-ethylenglycolstearat. Bevorzugt sind auch Stearinmonoethanolamid, Stearindiethanolamid, Stearinisopropanolamid, Stearinmonoethanolamidstearat, Stearylstearat, Cetylpalmitat, Glycerylstearat, Stearamiddiethanolamidstearat, Stearamidmonoethanolamidstearat,

N,N-Dihydrocarbyl (C₁₂-C₂₂)- insbesondere (C₁₆-C₁₈)-amidobenzoessäure und deren lösliche Salze, N, N-di(C₁₆-C₁₈)-amidobenzoessäure und deren Derivate. Die Dispergiermittel werden, bezogen auf das fertige Mittel, in Konzentrationen von bevorzugt 0,5 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,5 bis 5 Gew.-%, insbesondere bevorzugt von 1 bis 4 Gew.-%, eingesetzt.

Die gewünschte Viskosität der Mittel kann durch Zugabe von Wasser und/oder organischen Lösungsmitteln oder durch Zugabe einer Kombination aus organischen Lösungsmitteln und Verdickungsmitteln eingestellt werden.

Prinzipiell kommen als organische Lösungsmittel alle ein- oder mehrwertigen Alkohole in Betracht. Bevorzugt werden Alkohole mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen wie Ethanol, Propanol, Isopropanol, n-Butanol, i-Butanol, t-Butanol, Glycerin und Mischungen aus den genannten Alkoholen eingesetzt. Weitere bevorzugte Alkohole sind Polyethylenglykole mit einer relativen Molekülmasse unter 2000. Insbesondere ist ein Einsatz von Polyethylenglykol mit einer relativen Molekülmasse zwischen 200 und 600 und in Mengen bis zu 45 Gew.-% und von Polyethylenglykol mit einer relativen Molekülmasse zwischen 400 und 600 in Mengen von 5 bis 25 Gew.-% bevorzugt. Weitere geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise Triacetin (Glycerintriacetat) und 1-Methoxy-2-propanol.

[0045] Als Trägermaterialien in Betracht kommen pflanzliche Öle, natürliche und gehärtete Öle, Wachse, Fette, Wasser, Alkohole, Polyole, Glycerol, Glyceride, flüssige Paraffine, flüssige Fettalkohole, Sterol, Polyethylenglykole, Cellulose und Cellulose-Derivate.

[0046] Als fungizide Wirkstoffe können Ketoconazol, Oxiconazol, Bifonazole, Butoconazole, Cloconazole, Clotrimazole, Econazole, Enilconazole, Fenticonazole, Isoconazole, Miconazole, Sulconazole, Tioconazole, Fluconazole, Itraconazole, Terconazole, Naftifine und Terbinafine eingesetzt werden.

EP 1 069 142 A1

[0047] Silicone, Polyalkylsiloxane, Polyalkylarylsiloxane, Polyethersiloxan-Copolymere, wie in US 5 104 645 und den darin zitierten Schriften beschrieben, verbessern noch die pflegende Wirkung der erfindungsgemäßen Mittel. Die erfindungsgemäßen Mittel können mit konventionellen Ceramiden, Pseudoceramiden, Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide, Cholesterin, Cholesterinfettsäureestern, Fettsäuren, Triglyceriden, Cerebrosiden, Phospholipiden und ähnlichen Stoffen, abgemischt werden.

[0048] Die erfindungsgemäßen Polymere können als Emulgatoren, Stabilisatoren und/oder Konsistenzgeber in Emulsionen eingesetzt werden. Insbesondere sind dafür vernetzte Polymere geeignet. Bei den Emulsionen kann es sich sowohl um Wasser-in-Öl-Emulsionen als auch Öl-in-Wasser-Emulsionen handeln.

Die emulgierende, stabilisierende und/ oder konsistenzgebende Wirkung der erfindungsgemäßen Polymere in Emulsionen wird durch eine Assoziation der Polymerseitenketten untereinander, sowie durch eine Wechselwirkung der Polymerseitenketten mit den hydrophoben Ölkomponenten verursacht bzw. verstärkt.

[0049] Der nichtwässrige Anteil der Emulsionen, der sich weitgehend aus dem Emulgator, dem Verdicker und dem Ölkörper zusammensetzt, liegt üblicherweise bei 5 bis 95 %, vorzugsweise bei 15 bis 75 Gew.-%. Daraus folgt, dass die Emulsionen 5 bis 95 Gew.-% und vorzugsweise 25 bis 85 Gew.-% Wasser enthalten können, abhängig davon, ob Lotionen mit einer vergleichsweise niedrigen oder Cremes und Salben mit hoher Viskosität hergestellt werden sollen.

[0050] Die Emulsionen können als Hautpflegemittel, wie beispielsweise Tagescremes, Nachtcremes, Pflegecremes, Nährcreme, Bodylotions, Salben und dergleichen eingesetzt werden und als weitere Hilfs- und Zusatzstoffe, Ölkörper, Co-Emulgatoren, Überfettungsmittel, Fette, Wachse, Stabilisatoren, biogene Wirkstoffe, Glycerin, Konservierungsmittel, Farb- und Duftstoffe enthalten.

[0051] Als Ölkörper kommen beispielsweise Guerbetalkohole auf Basis von Fettalkoholen mit 6 bis 18, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen, Ester von linearen (C_6 - C_{13})-Fettsäuren mit linearen (C_6 - C_{20}) Fettalkoholen, Ester von verzweigten (C_6 - C_{13})-Carbonsäuren mit linearen (C_6 - C_{20})-Fettalkoholen, Ester von linearen (C_6 - C_{18})-Fettsäuren mit verzweigten Alkoholen, insbesondere 2-Ethylhexanol, Ester von linearen und/oder verzweigten Fettsäuren mit mehrwertigen Alkoholen (wie z.B. Dimerdiol oder Trimerdiol) und/oder Guerbetalkoholen, Triglyceride auf Basis (C_6 - C_{10})-Fettsäuren, pflanzliche Öle, verzweigte primäre Alkohole, substituierte Cyclohexane, Guerbetcarbonate, Dialkylether und/oder aliphatische bzw. aromatische Kohlenwasserstoffe in Betracht. Der Anteil der Ölkörper am nichtwässrigen Anteil der Emulsionen kann 5 bis 95 und vorzugsweise 15 bis 75 Gew.-% ausmachen.

[0052] Als nichtionogene Co-Emulgatoren kommen u.a. in Betracht Anlagerungsprodukte von 0 bis 30 Mol Ethylenoxid und/oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen, an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe und an Sorbitan- bzw. Sorbitolester; (C_{12} - C_{18})-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 0 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin; Glycerinmono- und -diester und Sorbitanmonound -diester von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und ggfs. deren Ethylenoxidanlagerungsprodukten; Anlagerungsprodukte von 15 bis 60 Mol Ethylenoxid an Rizinusöl und/oder gehärtetes Rizinusöl; Polyol- und insbesondere Polyglycerinester, wie z.B. Polyglycerinpolyricinoleat und Polyglycerinpoly-12-hydroxystearat. Ebenfalls geeignet sind Gemische von Verbindungen aus mehreren dieser Substanzklassen.

[0053] Als ionogene Co-Emulgatoren eignen sich z.B. anionische Emulgatoren, wie mono-, di- oder tri-Phosphorsäureester, aber auch kationische Emulgatoren wie mono-, di- und tri-Alkylquats und deren polymere Derivate.

Um die rheologischen Eigenschaften von wässrigen oder lösungsmittelhaltigen Emulsionen oder Suspensionen einzustellen, werden in der Fachliteratur eine Vielzahl von unterschiedlichen Systemen angegeben. Bekannt sind beispielsweise Celluloseether und andere Cellulosederivate (z.B. Carboxymethylcellulose, Hydroxyethylcellulose), Gelatine, Stärke und Stärkederivate, Natriumalginate, Fettsäurepolyethylenglykolester, Agar-Agar, Tragant oder Dextrine. Als synthetische Polymere kommen verschiedene Materialien zum Einsatz, wie z.B. Polyvinylalkohole, Polyacrylamide, Polyvinylamide, Polysulfonsäuren, Polyacrylsäure, Polyacrylsäureester, Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylmethylether, Polyethylenoxide, Copolymere aus Maleinsäureanhydrid und Vinylmethylether, sowie diverse Mischungen und Copolymerisate aus den o.a. Verbindungen, einschließlich ihrer verschiedenen Salze und Ester. Diese Polymere können wahlweise vernetzt oder unvernetzt sein.

Die Herstellung der Emulsionen kann in bekannter Weise, d.h. beispielsweise durch Heiß-, Heiß/Kalt- bzw. PIT-Emulgierung erfolgen.

[0054] Die erfindungsgemäßen Polymere können auch für die Formulierung von Pflanzenschutzmitteln verwendet werden, in diesem Anwendungsbereich kam es in den letzten Jahren zu einem Umdenken bei der Entwicklung neuer Wirkstoffformulierungen. Nicht die Forschung nach neuen Wirkstoffen stand im Vordergrund, sondern die Suche nach Hilfsreagenzien zur Wirkungsverstärkung von bekannten Wirkstoffen an der Pflanzenoberfläche. Der Zusatz dieser sogenannten Adjuvantien ermöglicht die Reduktion der eingesetzten Wirkstoffmenge unter Beibehaltung der Wirksamkeit der Gesamtformulierung im Vergleich zu Adjuvantienfreien Formulierungen. Unpolar modifizierte wasserlösliche Polyelektrolyte ermöglichen einerseits eine Viskositätssteigerung der vorliegenden Wirkstofflösung - was zu einem langsameren "Abperlen" von den Blattoberflächen führt und damit zu einer verlängerten Einwirkzeit auf das Blatt - und andererseits bewirken die unpolaren Seitenreste eine erhöhte Adsorption an die ebenfalls unpolaren Blattoberflächen.

EP 1 069 142 A1

[0055] Die nachfolgenden Beispiele und Anwendungen sollen die Erfindung näher erläutern, ohne sie jedoch darauf zu beschränken.

Beispiele und Anwendungen

1) Darstellung der Makromonomeren

a) Variante 1: Methacrylsäureglyzidylester

[0056] In einem ein Liter Dreihalskolben mit Rührer, Innenthermometer und Rückflusskühler werden 600 g Genapol T-250 vorgelegt und mit 75 g Methacrylsäureglyzidylester versetzt. Anschließend wird die Reaktionsmischung 2 Stunden lang auf 100°C erhitzt und der überschüssige Methacrylsäureglyzidylester im Vakuum abdestilliert. Das entstandene Makromonomere kann ohne weitere Reinigung in die Polymerisation eingesetzt werden.

b) Variante 2: freie Meth-/Acrylsäure

[0057] In einem ein Liter Dreihalskolben mit Rührer, Innenthermometer und Rückflusskühler werden 500 g Genapol UD-070 vorgelegt und mit 100 g Meth-/Acrylsäure und p-Toluolsulfonsäure als Katalysator versetzt. Anschließend wird die Reaktionsmischung 2 Stunden unter Rückfluss gekocht und die überschüssige Säure und das entstehende Reaktionswasser im Vakuum abdestilliert. Das entstandene Makromonomere kann ohne weitere Reinigung in die Polymerisation eingesetzt werden.

c) Variante 3: Halogenderivate der Meth-/Acrylsäure

[0058] In einem ein Liter Dreihalskolben mit Rührer, Innenthermometer und Rückflusskühler werden 500 g Genapol UD-070 mit einer primären Aminoendgruppe vorgelegt und mit 110 g Meth-/Acrylsäurechlorid und 50 g Natriumcarbonat versetzt. Anschließend wird die Reaktionsmischung 2 Stunden unter Rückfluss gekocht. Das Aufhören der CO₂-Entwicklung indiziert das Ende der Modifizierungsreaktion. Das überschüssige Säurechlorid wird im Vakuum abdestilliert. Das entstandene Makromonomere mit einer Meth-/Acrylamidendgruppe kann ohne weitere Reinigung in die Polymerisation eingesetzt werden.

d) Variante 4: Ester der Meth-/Acrylsäure

[0059] In einem ein Liter Dreihalskolben mit Rührer, Innenthermometer und Rückflusskühler werden 500 g Genapol LA-090 vorgelegt und mit 100 g Meth-/Acrylsäuremethylester und 20 g Titanetraäisopropylat versetzt. Anschließend wird die Reaktionsmischung 2 Stunden unter Rückfluss gekocht. Nachdem der entstehende Alkohol abdestilliert wurde wird der verbliebene Ester im Vakuum abdestilliert. Das entstandene Makromonomere mit einer Meth-/Acrylsäureendgruppe kann ohne weitere Reinigung in die Polymerisation eingesetzt werden.

2) Polymerisation

Allgemeine Polymerisationsvorschrift zur Herstellung der erfindungsgemäßen Seitenkettenpolymere nach dem Fällungsverfahren in t-Butanol

[0060] In einem 2-Liter Quickfitkolben mit Rückflusskühler, Gaseinleitung, Innenthermometer und Rührer werden 500 ml t-Butanol vorgelegt und mit der berechneten Menge an AMPS versetzt. Anschließend wird durch NH₃-Einleitung neutralisiert und die wie unter 1) hergestellten LCST-Seitenarme (auch mehrere unterschiedliche Spezies möglich) in die Reaktionsmischung hinzugegeben. Sollten weitere Comonomere benötigt werden, dann können diese nach der Neutralisation in die Reaktionsmischung hinzugegeben werden. Nach Inertisierung der Mischung mit N₂ oder Argon wird bei einer Innentemperatur von 60°C AIBN als Initiator zugesetzt und die Polymerisationsreaktion eingeleitet. Nach wenigen Minuten kommt es zum Ausfällen des fertigen Polymeren. Die Mischung wird zwei Stunden auf Rückfluss erhitzt und das Polymerisat anschließend über eine Nutsche vom Lösungsmittel befreit und im Vakuum getrocknet. Diese Vorschrift ist allgemein auf alle im weiteren beschriebenen Polymerisationsreaktionen anwendbar.

EP 1 069 142 A1

Seitenkettenpolymere mit verdickenden Eigenschaften

Beispiel 1: Reaktion gemäß allgemeiner Polymerisationsvorschrift

5 [0061]

10

15

Reaktand	Menge (g)
Makromonomer	20
Variante 1 - Typ Genapol® T-250	
NH ₃ -neutralisiertes AMPS	100
t-Butanol	300
AIBN (Initiator)	1

Beispiel 2: Reaktion gemäß allgemeiner Polymerisationsvorschrift

20

[0062]

25

30

Reaktand	Menge (g)
Makromonomer	30
Variante 3- Typ Genapol® UD-80	
NH ₃ -neutralisiertes AMPS	90
t-Butanol	300
AIBN (Initiator)	1

35 Beispiel 3: Reaktion gemäß allgemeiner Polymerisationsvorschrift

[0063]

40

45

50

Reaktand	Menge (g)
Makromonomer	30
Variante 3- Typ Genapol® T-250	
NH ₃ -neutralisiertes AMPS	90
Methylenbisacrylamid (Vernetzer)	1.5
t-Butanol	300
AIBN (Initiator)	1

55

EP 1 069 142 A1

Beispiel 4: Reaktion gemäß allgemeiner Polymerisationsvorschrift

[0064]

Reaktand	Menge (g)
Makromonomer	20
Variante 1 - Typ Genapol [®] L-070	
Na-neutralisiertes AMPS	75
Acrylamid	50
t-Butanol	300
AIBN (Initiator)	1

Beispiel 5: Reaktion gemäß allgemeiner Polymerisationsvorschrift

[0065]

Reaktand	Menge (g)
Makromonomer	15
Variante 4 - Typ Genapol [®] UD-080	
Makromonomer Variante 1 - Typ Genapol [®] T-250	15
NH ₃ -neutralisiertes AMPS	100
t-Butanol	300
AIBN (Initiator)	1

Beispiel 6: Reaktion gemäß allgemeiner Polymerisationsvorschrift

[0066]

Reaktand	Menge (g)
Makromonomer	20
Variante 1 - Typ Genapol [®] LA-110	
NH ₃ -neutralisiertes AMPS	100
t-Butanol	300
AIBN (Initiator)	1

EP 1 069 142 A1

Beispiel 7: Reaktion gemäß allgemeiner Polymerisationsvorschrift

[0067]

5

10

15

Reaktand	Menge (g)
Makromonomer	20
Variante 1 - Typ Genapol®T-080	
NH ₃ -neutralisiertes AMPS	100
t-Butanol	300
AIBN (Initiator)	1

Beispiel 8: Reaktion gemäß allgemeiner Polymerisationsvorschrift

[0068]

20

25

30

Reaktand	Menge (g)
Makromonomer	25
Variante 1 - Typ Genapol®T-150	
NH ₃ -neutralisiertes AMPS	100
AM	10
t-Butanol	350
AIBN (Initiator)	1

35 Beispiel 9: Reaktion gemäß allgemeiner Polymerisationsvorschrift

[0069]

40

45

50

55

	9,1	9,2	9,3
Reaktand	Menge (g)	Menge (g)	Menge (g)
Makromonomer	10	20	10
Variante 1 - Typ Genapol®LA-110			
Makromonomer	12,5	12,5	25
Variante 1 - Typ Genapol®T-150			
NH ₃ -neutralisiertes AMPS	100	100	100
AM	10	10	10
t-Butanol	350	350	350
AIBN (Initiator)	1	1	1

EP 1 069 142 A1

Beispiel 10: Polymermischung

[0070]

5

10

	10.1	10.2	10.3
Polymer	Menge (g)	Menge (g)	Menge (g)
Beispiel 1	10	20	10
Beispiel 3	10	10	20

Beispiel 11: Reaktion gemäß allgemeiner Polymerisationsvorschrift jedoch bei 45°C Starttemperatur

15

[0071]

20

25

Reaktand	Menge (g)
Makromonomer	25
Variante 1 - Typ (C ₁₈ -C ₂₂)-Fettalkoholpolyglycoether mit 25 EO-Einheiten	
NH ₃ -neutralisiertes AMPS	100
t-Butanol	300
Azobisdimethylvaleronitril (Initiator)	1

30 Beispiel 12: Reaktion gemäß allgemeiner Polymerisationsvorschrift jedoch bei 45°C Starttemperatur

[0072]

35

40

Reaktand	Menge (g)
Makromonomer	20
Variante 1 - Typ Genapol®UD-080	
NH ₃ -neutralisiertes AMPS	100
t-Butanol	300
Azobisdimethylvaleronitril (Initiator)	1

45

Beispiel 13: Reaktion gemäß allgemeiner Polymerisationsvorschrift

[0073]

50

55

Reaktand	Menge (g)
Makromonomer	15
Variante 1 - Typ Genapol®T-200	
NH ₃ -neutralisiertes AMPS	100

EP 1 069 142 A1

(fortgesetzt)

Reaktand	Menge (g)
t-Butanol	300
AIBN (Initiator)	1

Beispiel 14: Reaktion gemäß allgemeiner Polymerisationsvorschrift

[0074]

Reaktand	Menge (g)
Genapol [®] T-250-methacrylat	97
NH ₃ -neutralisiertes AMPS	3
t-Butanol	300
TMPTA	1,8
Dilauroylperoxid (Initiator)	1

Beispiel 15: Reaktion gemäß allgemeiner Polymerisationsvorschrift

[0075]

Reaktand	Menge (g)
MPEG 750-Methacrylat	80
NH ₃ -neutralisiertes AMPS	20
t-Butanol	300
TMPTA	1.8
AIBN (Initiator)	1

Viskosität 1,0 %ig (H₂O dest.) 55.000 mPas (Brookfield Spindel 7)Viskosität 0,5%ig (H₂O dest.) 19.000 mPas (Brookfield Spindel 7)

Beispiel 16: Reaktion gemäß allgemeiner Polymerisationsvorschrift

[0076]

Reaktand	Menge (g)
Genapol [®] T-250-methacrylat	97
NH ₃ -neutralisiertes AMPS	3
t-Butanol	300
Dilauroylperoxid (Initiator)	1

EP 1 069 142 A1

Beispiel 17: Reaktion gemäß allgemeiner Polymerisationsvorschrift

[0077]

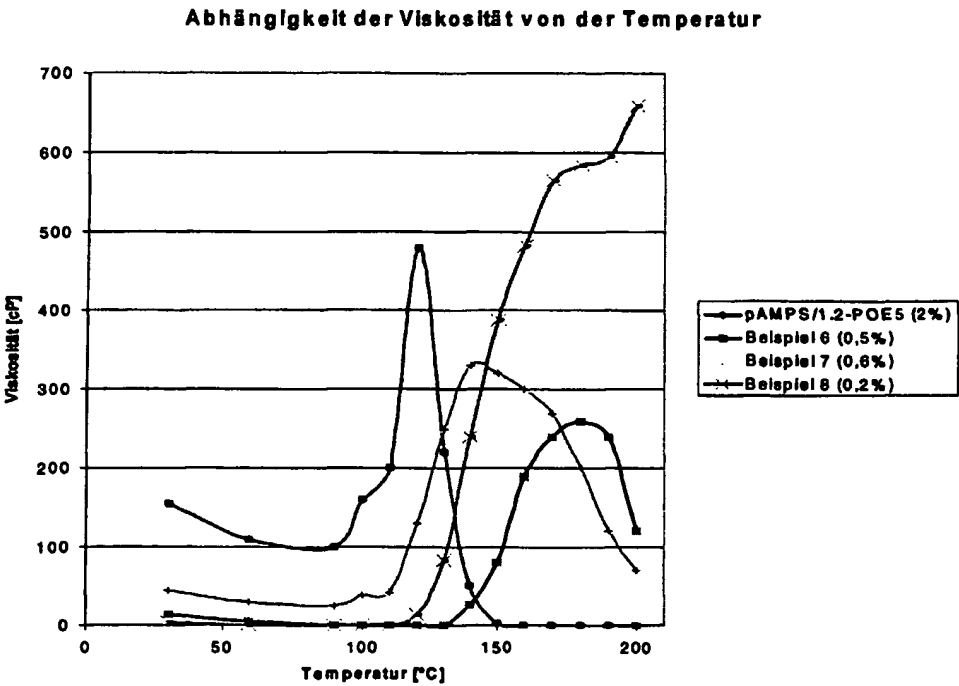
Reaktand	Menge (g)
MPEG-750-methacrylat	20
NH ₃ -neutralisiertes AMPS	80
t-Butanol	300
ABAH (Initiator)	1

Viskosität 1,0%ig (H₂O dest.) 1.500 mPas (Brookfield Spindel 5)
Viskosität 0,5%ig (H₂O dest.) 400 mPas (Brookfield Spindel 5)

Vergleichsbeispiel 1:

[0078] Das Vergleichsbeispiel 1 zeigt, dass die Temperatur, bei der die Viskosifizierung einsetzt und die Stärke des Effekts beeinflusst werden kann (Abbildung 1). Die verwendeten Polymere basieren auf den Beispielen 6, 7 und 8. Zusätzlich wird ein Polymer aus EP-B-0 583 814 nachgestellt. Es handelt sich dabei um pAMPS/1,2-POE5 aus Beispiel 1.3. Abbildung 1 zeigt die Viskosität der Polymere in wässriger Lösung. In Abbildung 1 ist zu erkennen, dass die Maxima der Viskosifizierung bei unterschiedlichen Temperaturen zu finden sind: für Beispiel 6 bei 120°C, für Beispiel 7 bei 140°C und für Beispiel 8 bei über 200°C. pAMPS/1.2-POE5 weist sein Temperaturmaximum bei 200°C auf. Die Einsatzkonzentrationen sind darüber hinaus deutlich geringer als bei pAMPS/1.2-POE5 (Abbildung 1).

Abbildung 1



EP 1 069 142 A1

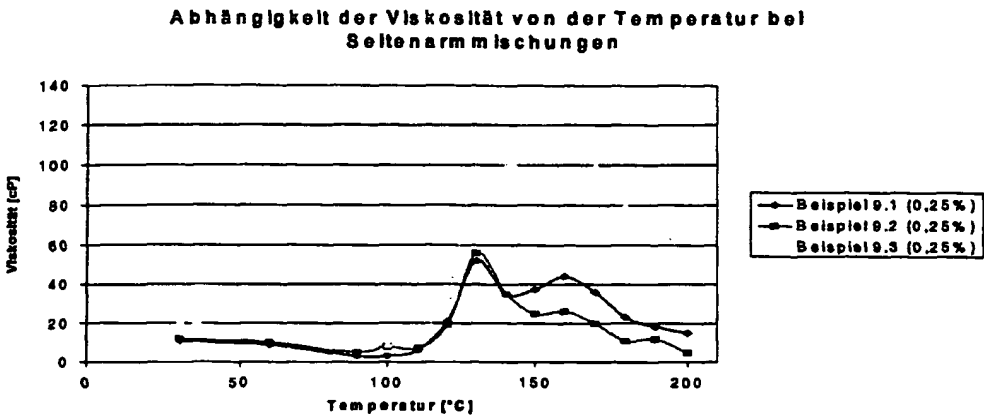
[0079] Weiterhin erkennt man deutlich, dass die erfindungsgemäßen Polymere aufgrund der hydrophoben Wechselwirkung der Alkylreste der Seitenketten bereits bei Raumtemperatur eine Grundviskosität zeigen. pAMPS/1.2-POE5 bildet eine solche Grundviskosität nicht aus. Des weiteren zeichnen sich die erfindungsgemäßen Polymere dadurch aus, dass die Breite des thermoassoziierenden Effekts steuerbar ist.

[0080] In den beiden folgenden Beispielen wird der Einfluss von Mischungen verschiedener Seitenarme in einem Polymer (Beispiel 18) bzw. der Einfluss von Mischungen verschiedener Polymere (Beispiel 19) dargestellt.

Beispiel 18:

[0081] Diese Beispiel zeigt die Entwicklung der Viskosität bei unterschiedlichen Temperaturen für die Polymere aus Beispiel 9. Es kommen verschiedene Seitenarme in einem Polymer zum Einsatz (Abbildung 2).

Abbildung 2



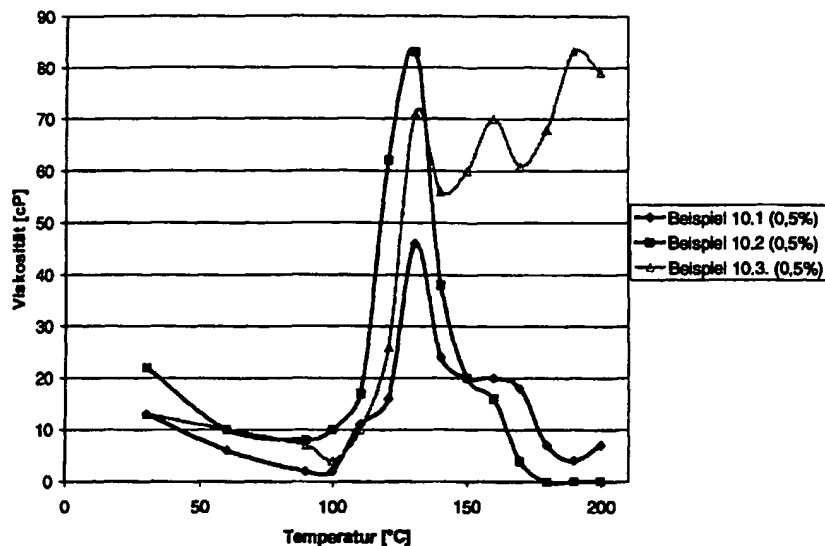
Beispiel 19:

[0082] In Abbildung 3 ist gezeigt, wie sich das Viskositätsverhalten in Abhängigkeit von der Temperatur verändert. Die Beispiele 10.1 bis 10.3 sind unterschiedliche Mischungsverhältnisse der Polymere aus Beispiel 6 und Beispiel 7. Die Breite und Stärke des thermoassoziierenden Effekts lässt sich über das Mischungsverhältnis einstellen.

EP 1 069 142 A1

Abbildung 3

Viskositätsverhalten von Polymermischungen



Beispiele für Ölemulsionen

[0083] Die Testemulsionen werden bei 40°C, 45°C und 50°C über einen Zeitraum von 90 Tagen gelagert 3 verschiedenen Ölmischungen werden jeweils verwendet. Die Ölmischungen setzen sich folgendermaßen zusammen:

Mischung I:		Mischung II:	
Paraffinöl n.v.	50 %	Cetiol V	25 %
Isopropylpalmitat	30 %	Squalan	25 %
Sojaöl	20 %	Myritol 318	25 %
		Isopropylpalmitat	25 %
Mischung II:			
Sojaöl	50 %		
Mandelöl	20 %		
Avocadoöl	20 %		
Jojobaöl	10 %		

Beurteilungsschlüssel:

[0084]

0 = keine Emulgatorwirkung

EP 1 069 142 A1

1 = in 2 oder 3 Phasen getrennt

3 = Aufrahmung + Öl oder Wasser + Aufrahmung, dazwischen homogene Emulsion

4 = Wasserabscheidung, keine Aufrahmung, keine Ölabscheidung

5 = Ölabscheidung, keine Aufrahmung, keine Wasserabscheidung

5 6 = Aufrahmung

7 = schwach erkennbare Aufrahmung

8 = praktisch in Ordnung

9 = völlig homogene Emulsion

10 Emulgierindex:

[0085]

4.1 - 5.0 = sehr gut

15 3.1 - 4.0 = gut

2.1 - 3.0 = mittel

1.1 - 2.0 = schlecht

0 - 1.0 = sehr schlecht

20

25

30

35

40

45

50

55

EP 1 069 142 A1

Testemulsionen mit unvernetzten erfindungsgemässen Polymeren.

[0086]

Zusammensetzung	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31
Polymer lt. Bsp. 2	-	-	-	1,0	-	-	1,0	-	-	0,5	-	-
Polymer lt. Bsp. 1	-	1,0	1,0	-	-	1,0	-	-	1,0	-	-	0,5
Polymer lt. Bsp. 6	1,0	-	-	-	1,0	-	-	1,0	-	-	0,5	-
Ölmischung I	19,0	19,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ölmischung II	-	-	19,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ölmischung III	-	-	-	19,0	19,0	19,0	27,0	27,0	27,0	27,0	27,0	27,0
Carbopol 980	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	-	-	-	-	-	-
Natronlauge 10%ig	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	-	-	-	-	-	-
Wasser	Ad 100	Ad 100	Ad 100	Ad 100	Ad 100	Ad 100	Ad 100	Ad 100	Ad 100	Ad 100	Ad 100	Ad 100
Emulgierindex	3,9	4,0	4,0	3,9	3,8	3,7	2,8	2,5	2,8	2,8	2,6	2,7
Emulgierwirkung	gut	gut	gut	gut	gut	gut	mäßig	mäßig	mäßig	mäßig	mäßig	mäßig

EP 1 069 142 A1

[0087] Der Stabilitätstest zeigt, dass die unvernetzten erfindungsgemäßen Polymere in Kombination mit zusätzlichem Konsistenzgeber stabile Emulsionen liefern.

Testemulsionen mit vernetzten erfindungsgemäßen Polymeren

5

[0088]

10	Zusammensetzung	32	33	34	35	36	37	38	39	40
15	Polymer lt. Bsp. 3	1	1	1	1	1	1	0,75	0,75	0,75
	Ölmi-schung I	27			27			27		
20	Ölmi-schung II		27			27			27	
	Ölmi-schung III			27			27			27
25	Carbo-pol 980	0,3	0,3	0,3	-	-	-	-	-	-
	Natron-lauge 10%ig	1,2	1,2	1,2	-	-	-	-	-	-
30	Wasser	Ad 100	Ad 100	Ad 100	Ad 100	Ad 100	Ad 100	Ad 100	Ad 100	Ad 100
	Emulgie-rindex	4,7	4,8	4,7	4,6	4,4	4,5	4,5	4,6	4,6
35	Emul-gierwir-kung	Sehr gut	Sehr gut	Sehr gut	Sehr gut	Sehr gut	Sehr gut	Sehr gut	Sehr gut	Sehr gut

40 **[0089]** Der Stabilitätstest zeigt, dass die vernetzten erfindungsgemäßen Polymere gleichzeitig als Konsistenzgeber und als Emulgator mit sehr guter Emulgiereigenschaften wirken. Ohne zusätzlichen Co-Emulgator und ohne zusätzliche Konsistenzgeber werden stabile Emulsionen erhalten.

[0090] Formulierungsbeispiele, alle Angaben in Gew.-%

45 Beispiel 41: O/W - Hautmilch

50

55

EP 1 069 142 A1

Zusammensetzung:

[0091]

5

10

15

20

25

A	®Polymer lt. Bsp. 2	0.50 %
	Mineralöl, niedrig viskos	5.00 %
	®Miglyol 812 (Dynamit Nobel)	4.00 %
	Capryl/Caprin Triglyceride	
	Isopropylpalmitat	6.00 %
	Soyaöl	3.00 %
	Jojobaöl	2.00%
B	®Aristoflex AVC (Clariant)	30 %
	AMPS / VIFA - Copolymer	
C	®Hostapon KCG (Clariant)	1.00 %
	Natriumcocoylglutamat	
	Wasser	ad 100%
	Glycerin	3.00%
	Natriumhydroxid (10 % in water)	1.20 %
D	Duftstoffe	0.30%

30 Herstellung

[0092]

- I B in A einrühren, C hinzugeben und gut verrühren.
 35 II D in I einrühren
 III Emulsion homogenisieren

Beispiel 42: O/W - Hautmilch

40 Zusammensetzung

[0093]

45

50

55

A	Polymer lt. Bsp. 1	0.50 %
	Isopropylpalmitat	4,00 %
	Mandelöl 5,00 %	4.00 %
	Weizenkeimöl	1.00 %
	®Cetion SN (Henkel)	8,00 %
	Cetearylisononanoat	
B	®Aristoflex AVC (Clariant)	0.30 %
	AMPS/VIFA-Copolymer	
C	Wasser	ad 100%

EP 1 069 142 A1

(fortgesetzt)

D	Duftstoffe	0.30 %
---	------------	--------

5 Herstellung

[0094]

- I A und B mischen, dann C hinzugeben
 10 II D zu I hinzurühren
 III Emulsion homogenisieren

Beispiel 43: O/W After-Sun-Milch

15 Zusammensetzung:

[0095]

20

25

30

35

40

45

A	Polymer lt. Bsp. 1	1,00 %
	Isopropylpalmitat	5,00 %
	®Cetion SN (Henkel)	4,00 %
	Getearylisononanoat	
	Sojaöl	4,00 %
	®Miglyol 812 (Dynamit Nobel)	3,00 %
	Capryl/Caprin Triglyceride	
	Jojobaöl	3,00 %
	Weizenkeimöl	1,00 %
D	®AQUAMOLLIN BC Plv. hochkonz. (Clariant)	0,10 %
	Ethylendiamine Tetraacetic Acid Sodium Salt	
	Citronensäure (10 %ig)	0,30 %
	Wasser	68,80 %
	Glycerin	3,00%
	ALLANTOIN (Clariant)	0,20 %
	Konservierungsmittel	q.s.
E	Ethanol	1,50%
	Parfümöl	0,30 %

Herstellung

50

[0096]

- I Die Komponenten von A homogen verrühren
 II Bei ca. 35°C D in I einrühren.
 55 III Die Emulsion homogenisieren.

EP 1 069 142 A1

Beispiele für Wasser in Öl Formulierungen

Beispiel 44: Reaktion nach allgemeiner Polymerisationsvorschrift

5 [0097]

10

15

Reaktand	Menge (g)
Genapol®T-250-methacrylat	90
NH ₃ -neutralisiertes AMPS	10
TMPTA	1,5
t-Butanol	300
Dilauroylperoxid (Initiator)	1

Beispiel 45: W/O Creme

20

Zusammensetzung

[0098]

25

30

35

40

A	®HOSTACERIN DGI (Clariant)	4.00 %
	Polyglyceryl-2 Sesquiossearate	
	Beeswax	2.00 %
	Polymer lt. Bsp 18	1,5 %
	Mineral Oil, low viscosity	5.00 %
	Vaseline	10.00 %
	®Cetiol V (Henkel KGaA)	5.00 %
B	Decyl Oleate	
	1,2-Propylene glycol	3.00 %
	Wasser	69,10 %
	Preservative	q.s.
C	Fragrance	0.40 %

45

Herstellung

[0099]

50

I A bei 80°C aufschmelzen

II B auf 80°C erhitzen.

III II in I einrühren.

IV Stir until cool.

V At 35°C add C to IV.

55

EP 1 069 142 A1

Beispiele für Tensid Formulierungen

Beispiel 46: body wash

5 Zusammensetzung

[0100]

10

15

20

25

A	®GENAPOL LRO liquid (Clariant) Sodium Laureth sulfate	40.00 %
B	Fragrance	0.30%
C	Wasser	52.70 %
	Dyestuff	q.s.
	Preservative	q.s.
	®GENAGEN LDA (Clariant)	6.00 %
	Disodium Lauroamphodiacetate	
	Citric Acid	q.s.
D	Polymer lt. Bsp. 6	1.00 %

Herstellung

[0101]

30

- I B in A einrühren
- II Komponenten aus C nacheinander zu I zugeben
- III pH auf 5.5 einstellen
- IV Einstellen der Viskosität durch Einrühren von D in II

35

Beispiel 47: Baby Shampoo

Zusammensetzung

40 [0102]

45

50

55

A	Wasser	60.70 %
	®GENAPOL ZRO liquid (Clariant)	25.00 %
	Sodium Laureth Sulfate	
	®HOSTAPON CLG (Clariant)	8.00 %
	Sodium Lauroyl Glutamate	
	®GENAPOL SBE (Clariant)	5.00 %
	Disodium Laureth Sulfosuccinate	
	Fragrance	0.30 %
	Dyestuff solution	q.s.
	Preservative	q.s.

EP 1 069 142 A1

(fortgesetzt)

B	Polymer lt. Beispiel 4	1,00 %
---	------------------------	--------

5 Herstellung

[0103]

- I B in A lösen
 10 II gegebenenfalls pH einstellen

Beispiel 48: Antischuppen Shampoo, klar

Zusammensetzung

15

[0104]

20

A	®OCTOPIROX (Clariant) Piroctone Olamine	0.50 %
B	Wasser	10.00%
25 C	®GENAPOL LRO LIQUID (Clariant) Sodium Laureth Sulfate	30.00 %
D	®Belsil DMC 6032 (Wacker Chemie) Dimethicone Copolyol Acetate	1.50 %
30	Fragrance	0.30 %
E	®ALLANTOIN (Clariant)	0.30 %
F	Wasser	46.40 %
35 G	Dyestuff solution Panthenol (Hoffmann La Roche)	q.s. 1.00 %
	®GENAGEN GAB (Clariant)	8.00 %
	Cocamidopropyl Betaine	
40 H	Polymer lt. Beispiel 7	1.10 %

Herstellung

45 [0105]

- I A mit B mischen
 II C in I einrühren bis klare Lösung
 III Komponenten aus D nacheinander in I geben
 50 IV E in F unter Erwärmen einrühren und dann in I einrühren
 V Komponenten aus G nacheinander in I geben
 VI gegebenenfalls pH einstellen
 VII Einstellen der Viskosität durch Einrühren von H in I

55

EP 1 069 142 A1

Beispiel 49: Antischuppen Shampoo, perglänzend

Zusammensetzung

5 [0106]

10

15

20

25

30

35

40

A	Wasser	38.7 %
B	®HOSTAPON SCI-65 (Clariant)	3.00 %
	Sodium Cocoyl Isethionate	
C	®GENAPOL LRO liquid (Clariant)	35.00 %
	Sodium Laureth Sulfate	
	®HOSTAPON KCG (Clariant)	5.00 %
	Sodium Cocoyl Glutamate	
	®Belsil DMC 6032 (Wacker)	1.00 %
	Dimethicone Copolyol Acetate	
	Fragrance	0.30 %
	®GENAGEN GAB (Clariant)	9.00 %
	®Cocamidopropyl Betaine	
	GENAPOL TSM (Clariant)	4.00 %
	PEG-3 Distearate (and) Sodium Laureth Sulfate	
	Merquat 550	0.50 %
	Polyquaternium-7	
	Zinc Omadine FPS (Olin)	
	Zinc Pyrithione (48%ig)	2.50 %
	Polymer nach Bsp. 9.1	1.00 %
	Dyestuff solution	q.s.
	Preservative	q.s.

Herstellung

[0107]

45

- I Bei 80°C B in A lösen
 II Nach Abkühlen auf ca. 35°C, Komponenten C nacheinander zugeben

Beispiele für Gele

50

Beispiel 50: Haargel mit konditionierenden Eigenschaften

55

EP 1 069 142 A1

Zusammensetzung

[0108]

5

10

15

20

A	Wasser	92.00 %
	Panthenol	1.50 %
	UVA-sorb S5	0.05 %
	Benzophenone-4	
	Dyestuff solution	q.s.
	Preservative	q.s.
B	®Emulsogen HCO 040 (Clariant)	0.50 %
	PEG-40 Hydrogenated Castor Oil	
	parfume	q.s.
C	Polymer nach Beispiel 3	2.00 %
D	Gafquat 755N (ISP)	2.50 %
	Polyquaternium-11	

25

Herstellung

[0109]

- 30 I Komponenten A mischen
 II Komponenten B mischen und zu I geben
 III C zu D zu I geben

Beispiel 51: Haargel mit starkem Halt

35

Zusammensetzung

[0110]

40

45

50

A	Wasser	91.50%
	PVP K-30 (ISP)	4.00 %
	PVP	
	Panthenol	0.50 %
	UVA-sorb S5	0.05 %
	Benzophenone-4	
	Dyestuff solution	q.s.
	Preservative	q.s.

55

EP 1 069 142 A1

(fortgesetzt)

5	B	Abil B 8851 (Goldschmidt)	1.00 %
		Dimethicone Copolyol	
		®Emulsogen HCO 040 (Clariant)	0.50 %
		PEG-40 Hydrogenated Castor Oil	
10		parfume	q.s.
	C	Polymer nach Beispiel 3	2.50 %

Herstellung

[0111]

- 15
- I Komponenten A mischen
 - II Komponenten B in I geben
 - III Komponenten C in I geben

20 Patentansprüche

1. Wasserlösliche Polymere, herstellbar durch radikalische Copolymerisation von

25 A) einem oder mehreren Makromonomeren, enthaltend eine zur Polymerisation befähigte Endgruppe, einen hydrophilen Teil, der auf Polyalkylenoxiden basiert, und einen hydrophoben Teil, der Wasserstoff oder einen gesättigten oder ungesättigten, linearen oder verzweigten, aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen (C₁-C₃₀)-Kohlenwasserstoffrest umfasst, und

30 B) einem oder mehreren olefinisch ungesättigten Comonomeren, die Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel, Phosphor, Chlor und/oder Fluor enthalten.

2. Polymere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Makromonomeren A) um solche der Formel (1)



handelt, worin R¹ einen Vinyl-, Allyl-, Acryl- oder Methacrylrest; R² (C₂-C₄)-Alkylen; x eine ganze Zahl zwischen 1 und 500; Y = O, S, PH oder NH; und R³ Wasserstoff oder einen gesättigten oder ungesättigten linearen oder verzweigten aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen (C₁-C₃₀)-Kohlenwasserstoffrest bedeuten.

- 40 3. Polymere nach Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Comonomeren B) um olefinisch ungesättigte Säuren und/oder deren Salze mit ein- und zweiwertigen Gegenionen, besonders bevorzugt Acrylamidopropylmethylsulfonsäure (AMPS); Ester der Acryl- und der (Meth)acrylsäure mit aliphatischen, aromatischen oder cycloaliphatischen Alkoholen mit einer Kohlenstoffzahl von 1 bis 22; Ester der Acryl- und der (Meth)acrylsäure mit Alkylethoxylaten, offenkettige und cyclische N-Vinylamide mit einer Ringgröße von 4 bis 9 Atomen; Amide der Acryl- und der Methacrylsäure; 2-Vinylpyridin; 4-Vinylpyridin; Vinylacetat; Methacrylsäureglycidylester; Acrylnitril; Vinylchlorid; Vinylidenchlorid; Tetrafluorethylen und/oder DADMAC handelt.

- 50 4. Polymere nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, herstellbar durch radikalische Copolymerisation von

A) einem oder mehreren Makromonomeren, ausgewählt aus der Gruppe der Ester der (Meth)acrylsäure mit Alkylethoxylaten, die 5 bis 80 EO-Einheiten und (C₁₀-C₂₂)-Alkylreste umfassen, und

55 B) einem oder mehreren olefinisch ungesättigten Comonomeren, ausgewählt aus der Gruppe Acrylamidopropylmethylsulfonsäure (AMPS), Natrium- und Ammoniumsalze der Acrylamidopropylmethylsulfonsäure (AMPS), Acrylamid, N-Vinylformamid, N-Vinylmethylacetamid und Natriummethylallylsulfonat.

5. Polymere nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an Makromo-

EP 1 069 142 A1

nomeren 50,1-99,9 mol-% beträgt.

6. Polymere nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an Makromonomeren 0,1-50 mol-% beträgt.

5

7. Polymere nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass sie durch Copolymerisation von mindestens einem Vernetzer mit mindestens zwei ungesättigten Doppelbindungen vernetzt sind.

10

8. Polymere nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass sie aus einem wasserlöslichen Polymerskelett und Makromonomeren A) mit wärmeempfindlichen Seitenketten, die in Wasser ein LCST-Verhalten aufweisen, bestehen, und deren wässrige Lösung eine Viskosität hat, die oberhalb einer bestimmten Schwellentemperatur mit steigender Temperatur zunimmt oder ungefähr konstant bleibt.

15

9. Polymere nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass deren wässrige Lösung eine Viskosität hat, die unterhalb einer ersten Schwellentemperatur niedrig ist, oberhalb dieser ersten Schwellentemperatur mit steigender Temperatur zu einem Maximum ansteigt und oberhalb einer zweiten Schwellentemperatur mit steigender Temperatur wieder abfällt.

20

10. Polymere nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass ihre 1% igen wässrigen Lösungen bei Raumtemperatur eine Viskosität von 20 000 mPas bis 100 000 mPas zeigen und die Lösungen kein thermoassoziierendes Verhalten zeigen.

25

11. Polymere nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass sie durch Fällungspolymerisation in tert.-Butanol hergestellt werden.

25

12. Wässrige Zubereitungen, wässrig-alkoholische Zubereitungen, wässrigtensidische Zubereitungen, Emulsionen und Suspensionen, enthaltend Polymere nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11.

30

13. Zubereitungen, Emulsionen und Suspensionen nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass es sich dabei um kosmetische und pharmazeutische Mittel handelt.

35

14. Zubereitungen, Emulsionen und Suspensionen nach Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, dass sie sie, bezogen auf die fertige Formulierung, 0,05 bis 10 Gew.-% an Polymeren enthalten.

40

15. Verwendung von Polymeren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11 als Verdicker, Dispergiermittel, Suspensionsmittel, Emulgator, Stabilisator und/oder Konsistenzgeber.

40

16. Verwendung von Polymeren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11 als Adjuvants in Pflanzenschutzformulierungen

45

50

55

EP 1 069 142 A1



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 00 11 4625

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	US 5 837 789 A (HARTAN HANS-GEORG ET AL) 17. November 1998 (1998-11-17) * Spalte 5, Zeile 28 - Spalte 7, Zeile 16 *	1-7	C08F290/06 A61K47/32 A61K7/48 A01N25/10
X	US 5 712 359 A (AUSCHRA CLEMENS ET AL) 27. Januar 1998 (1998-01-27) * Spalte 2, Zeile 20-64 *	1-4,6	
X	WO 97 14448 A (LUTHRA AJAY KUMAR ;SANDHU SHIVPAL SINGH (GB)) 24. April 1997 (1997-04-24) * Anspruch 1 *	1-3	
X	WO 94 24202 A (DOW CHEMICAL CO ;HELMER BRADLEY J (US); LOUGHNEY SHIRLEY J (US); M) 27. Oktober 1994 (1994-10-27) * Anspruch 1 *	1-3	
X	US 5 395 907 A (ZAJACZKOWSKI MICHAEL J) 7. März 1995 (1995-03-07) * Spalte 3, Zeile 16 - Spalte 5, Zeile 34 *	1-3	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
X	US 5 480 953 A (SUGAYA HIROYUKI ET AL) 2. Januar 1996 (1996-01-02) * Anspruch 1 *	1-3	C08F A61K A01N
X	US 5 045 619 A (KURODA NOBUYUKI ET AL) 3. September 1991 (1991-09-03) * Spalte 3, Zeile 32-38 *	1-4	
X	US 5 086 142 A (FOCK JUERGEN ET AL) 4. Februar 1992 (1992-02-04) * Ansprüche *	1-3, 12-16	
-/--			
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 23. November 2000	Prüfer Meulemans, R
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur		T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus anderen Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03/82 (PUB/C03)

EP 1 069 142 A1



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 00 11 4625

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	EP 0 850 894 A (NIPPON CATALYTIC CHEM IND) 1. Juli 1998 (1998-07-01) * Anspruch 1 *	1-6, 15	
X	GB 1 167 524 A (ICI) 15. Oktober 1969 (1969-10-15) * Anspruch 1 *	1-6	
X	US 5 849 840 A (OHNISHI KIZO ET AL) 15. Dezember 1998 (1998-12-15) * Anspruch 1 *	1-3, 5, 12	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 23. November 2000	Prüfer Meulemans, R
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

EPO FORM 1603 03 02 (P4/C03)

EP 1 069 142 A1

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 00 11 4625

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Daten des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

23-11-2000

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5837789 A	17-11-1998	DE 19646484 A	22-05-1997
		AT 183526 T	15-09-1999
		AU 718132 B	06-04-2000
		AU 7627396 A	11-06-1997
		BR 9611469 A	15-06-1999
		CA 2236504 A	29-05-1997
		CN 1207745 A	10-02-1999
		DE 59602822 D	23-09-1999
		WO 9719116 A	29-05-1997
		EP 0862590 A	09-09-1998
		ES 2138385 T	01-01-2000
		PL 326840 A	26-10-1998
US 5712359 A	27-01-1998	DE 4423358 A	11-01-1996
		AT 179188 T	15-05-1999
		DE 59505684 D	27-05-1999
		EP 0691355 A	10-01-1996
		JP 8048727 A	20-02-1996
WO 9714448 A	24-04-1997	AU 704646 B	29-04-1999
		AU 7313696 A	07-05-1997
		EP 0964708 A	22-12-1999
		JP 11515050 T	21-12-1999
WO 9424202 A	27-10-1994	AU 4032393 A	08-11-1994
		US 5491209 A	13-02-1996
US 5395907 A	07-03-1995	AT 176796 T	15-03-1999
		AU 1330895 A	13-06-1995
		CA 2154483 A	01-06-1995
		DE 69416582 D	25-03-1999
		DE 69416582 T	02-09-1999
		EP 0681601 A	15-11-1995
		ES 2128037 T	01-05-1999
		WO 9514746 A	01-06-1995
		US 5508367 A	16-04-1996
		US 5565268 A	15-10-1996
		US 5726250 A	10-03-1998
		US 5731387 A	24-03-1998
US 5480953 A	02-01-1996	AT 188714 T	15-01-2000
		DE 69327578 D	17-02-2000
		DE 69327578 T	24-08-2000
		EP 0614923 A	14-09-1994
		ES 2140468 T	01-03-2000
		GR 3032681 T	30-06-2000

EPO FORM P441

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

EP 1 069 142 A1

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 00 11 4625

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

23-11-2000

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5480953 A		WO 9407931 A	14-04-1994
US 5045619 A	03-09-1991	JP 2035520 C	28-03-1996
		JP 7055926 B	14-06-1995
		JP 63238053 A	04-10-1988
		CA 1313882 A	23-02-1993
		FR 2612923 A	30-09-1988
		GB 2202848 A, B	05-10-1988
US 5086142 A	04-02-1992	DE 3925220 C	03-01-1991
		DE 59001428 D	17-06-1993
		EP 0413953 A	27-02-1991
		JP 1927266 C	25-04-1995
		JP 3074417 A	29-03-1991
		JP 6055801 B	27-07-1994
EP 0850894 A	01-07-1998	BR 9706470 A	08-06-1999
		JP 10236857 A	08-09-1998
		US 5912284 A	15-06-1999
		JP 10236858 A	08-09-1998
GB 1167524 A	15-10-1969	BE 705714 A	26-04-1968
		DE 1745006 A	30-03-1972
		FR 1541974 A	
		NL 6714411 A	29-04-1968
US 5849840 A	15-12-1998	KEINE	

EPO FORM P0481

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ ~~BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING~~
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.